

TI Graft pigment with good dispersion in organic and aqueous medium and its production method

IN Sakurai, Hiroko; Okada, Shinichi; Suzuki, Yasuyuki; Sakurai, Miya
PA Dainippon Ink and Chemicals, Inc., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 10 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

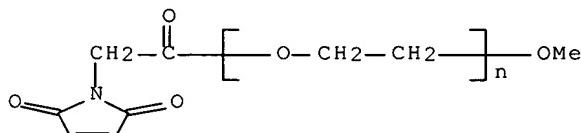
LA Japanese

FAN.CNT 1

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI JP 2001294777	A2	20011023	JP 2000-113372	20000414
PRAI JP 2000-113372		20000414		

AB The pigment is prep'd. by the chem. bonding of a radical from a maleimide-contg. compd. on the surface of a pigment. Thus, UV-irradiating of 6 parts C black and 3 parts MIA 250 (Polytetramethylene glycol diester with maleimidoacetate diester) in THF gave a graft C black with good dispersing in aq. acrylic polymer emulsion.

CN Poly(oxy-1,2-ethanediyl), .alpha.-[(2,5-dihydro-2,5-dioxo-1H-pyrrol-1-yl)acetyl]-.omega.-methoxy- (9CI) (CA INDEX NAME)



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-294777

(P2001-294777A)

(43)公開日 平成13年10月23日 (2001.10.23)

(51)Int.Cl.⁷
C 0 9 C 3/10
C 0 8 F 2/46
292/00
C 0 9 C 1/56

識別記号

F I
C 0 9 C 3/10
C 0 8 F 2/46
292/00
C 0 9 C 1/56

テマコード(参考)
4 J 0 1 1
4 J 0 2 6
4 J 0 3 7

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願2000-113372(P2000-113372)

(22)出願日 平成12年4月14日 (2000.4.14)

(71)出願人 000002886
大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(72)発明者 桜井 宏子
千葉県千葉市稲毛区小仲台6-3-17
(72)発明者 岡田 真一
千葉県佐倉市大崎台3-4-5
(72)発明者 鈴木 保之
千葉県鎌ヶ谷市東初富3-29-14
(72)発明者 桜井 美弥
千葉県佐倉市六崎1029-31-202
(74)代理人 100088764
弁理士 高橋 勝利

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 グラフト化顔料およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 有機溶剤系や水系の媒体に対して良好な分散安定性を示すグラフト化顔料およびその製造方法を提供すること。

【構成】 マレイミド基を有する化合物から発生したラジカルが顔料の表面に化学結合した構造を有するグラフト化顔料。マレイミド基を有する化合物、顔料および有機溶剤とからなる混合物にエネルギー線を照射し、マレイミド基を有する化合物から発生したラジカルを顔料の表面に化学結合させるグラフト化顔料の製造方法。

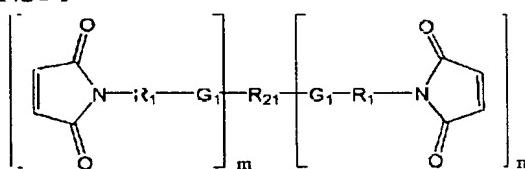
【特許請求の範囲】

【請求項1】 マレイミド基を有する化合物から発生したラジカルが顔料の表面に化学結合した構造を有するグラフト化顔料。

【請求項2】 マレイミド基を有する化合物が一般式

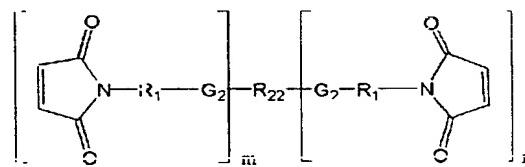
(1)

【化1】



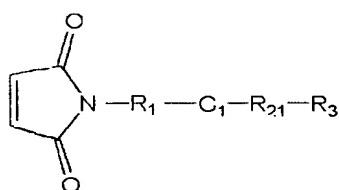
(式中、mおよびnはおのおの独立的に1～5の整数を表わすが、mとnとの和は2～6の整数である。R₁はアルキレン基、シクロアルキレン基、アリールアルキレン基およびシクロアルキルアルキレン基からなる群から選ばれる2価の炭化水素結合を表わす。G₁は-C(=O)-O-または-O-C(=O)-で表わされるエステル結合を表わす。R₂₁は平均分子量100～100,000の範囲にある(ポリ)エーテル連結鎖または(ポリ)エステル連結鎖を表わす。)で表わされる化合物、一般式(2)

【化2】



(式中、mおよびnはおのおの独立的に1～5の整数を表わすが、mとnとの和は2～6の整数である。R₁はアルキレン基、シクロアルキレン基、アリールアルキレン基およびシクロアルキルアルキレン基からなる群から選ばれる2価の炭化水素結合を表わす。G₂は-NHC(=O)-O-または-O-C(=O)-NH-で表わされるウレタン結合を表わす。R₂₂は平均分子量100～100,000の範囲にある(ポリ)ウレタン連結鎖を表わす。)で表わされる化合物および一般式(3)

【化3】



(式中、R₁はアルキレン基、シクロアルキレン基、アリールアルキレン基およびシクロアルキルアルキレン基からなる群から選ばれる2価の炭化水素結合を表わす。G₁は-C(=O)-O-または-O-C(=O)-で表わ

されるエステル結合を表わす。R₂₁は平均分子量100～100,000の範囲にある(ポリ)エーテル連結鎖または(ポリ)エステル連結鎖を表わす。R₃は、炭素原子数1～4のアルキル基を表わす。)で表わされる化合物からなる群から選ばれる1種または2種以上の化合物である請求項1記載のグラフト化顔料。

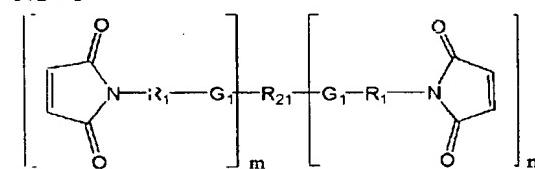
【請求項3】 顔料がカーボンブラックである請求項1または2記載のグラフト化顔料。

【請求項4】 マレイミド基を有する化合物、顔料および有機溶剤とからなる混合物にエネルギー線を照射し、マレイミド基を有する化合物から発生したラジカルを顔料の表面に化学結合させることを特徴とするグラフト化顔料の製造方法。

【請求項5】 マレイミド基を有する化合物が一般式

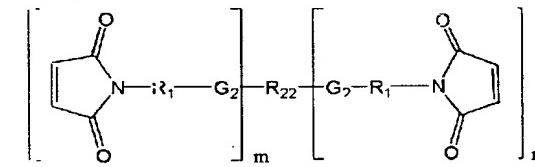
(1)

【化4】



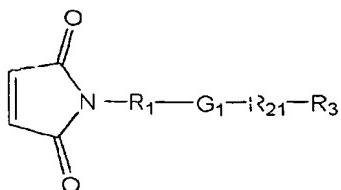
(式中、mおよびnはおのおの独立的に1～5の整数を表わすが、mとnとの和は2～6の整数である。R₁はアルキレン基、シクロアルキレン基、アリールアルキレン基およびシクロアルキルアルキレン基からなる群から選ばれる2価の炭化水素結合を表わす。G₁は-C(=O)-O-または-O-C(=O)-で表わされるエステル結合を表わす。R₂₁は平均分子量100～100,000の範囲にある(ポリ)エーテル連結鎖または(ポリ)エステル連結鎖を表わす。)で表わされる化合物、一般式(2)

【化5】



(式中、mおよびnはおのおの独立的に1～5の整数を表わすが、mとnとの和は2～6の整数である。R₁はアルキレン基、シクロアルキレン基、アリールアルキレン基およびシクロアルキルアルキレン基からなる群から選ばれる2価の炭化水素結合を表わす。G₂は-NHC(=O)-O-または-O-C(=O)-NH-で表わされるウレタン結合を表わす。R₂₂は平均分子量100～100,000の範囲にある(ポリ)ウレタン連結鎖を表わす。)で表わされる化合物および一般式(3)

【化6】



(式中、R₁ はアルキレン基、シクロアルキレン基、アリールアルキレン基およびシクロアルキルアルキレン基からなる群から選ばれる2価の炭化水素結合を表わす。G₁ は-C(=O)-O-または-O-C(=O)-で表わされるエステル結合を表わす。R₂₁ は平均分子量100～100,000の範囲にある(ポリ)エーテル連結鎖または(ポリ)エステル連結鎖を表わす。R³ は、炭素原子数1～4のアルキル基を表わす。)で表わされる化合物からなる群から選ばれる1種または2種以上の化合物である請求項4記載のグラフト化顔料の製造方法。

【請求項6】顔料がカーボンブラックである請求項4または5記載の製造方法。

【請求項7】エネルギー線が紫外線である請求項4、5または6記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、塗料、繊維処理剤、印刷用インク、インクジェットプリンタ等の記録装置に使用されるインク、などの用途に有用な顔料およびその製造方法に関し、さらに詳しくは、有機溶剤系や水系の媒体に対して良好な分散安定性を示す顔料およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、有機顔料やカーボンブラックは、その表面が疎水性であるため、特に水系媒体には分散しにくく、その分散安定性が充分でなく、このような物性が、様々な問題を引き起こす原因になっていた。また、有機溶剤系媒体であっても、微細な顔料分散が必要な場合、目的に適合した充分な分散安定性を得るのには問題があった。

【0003】これらの問題を解決する手段として、顔料表面にポリマーをグラフト重合させることによって顔料表面を改質し、媒体に対する親和性を高め、顔料の分散安定性を改良する方法が多数提案されている。

【0004】例えば、特公平1-49369号公報には、カーボンブラックを過酸化物で処理してカーボンブラック表面にグラフト反応位置を生成した後、ラジカル開始剤の存在下でモノマーを重合させることによって、カーボンブラックの水系媒体への分散安定性を高める方法が提案されている。

【0005】また、特開平11-335602号公報には、アゾ基を含むポリマーからなるラジカル発生剤の熱分解によって発生した官能基が表面に化学結合されたカーボンブラックを用いることによって、カーボンブラック

を用いたインクにおける分散安定性を向上させる方法が提案されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特公平1-49369号公報に記載の方法では、発生したラジカルがカーボンブラックに捕捉されてしまうため、重合遅延現象が起きたり、カーボンブラックそのものが重合禁止剤として作用するなどの現象は抑制しきれず、このため、グラフト効率が悪く、顔料分散安定性が得られにくいという問題があった。さらに、最終的にインクなどの形態にした際に、ラジカル重合開始剤やその断片、未反応モノマー、などの不純物や、カーボンブラックにグラフトしないポリマーを多く含み、分散安定性に悪影響を及ぼすという問題点もあった。

【0007】また、特開平11-335602号公報に記載の方法は、熱によるラジカル反応のためグラフト率が低いという欠点があり、さらに、反応中に加熱することにより顔料が凝集するという問題点があった。

【0008】本発明が解決しようとする課題は、有機溶剤系や水系の媒体に対して良好な分散安定性を示すグラフト化顔料およびその製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は上記課題を解決するために、(I)マレイミド基を有する化合物から発生したラジカルが顔料の表面に化学結合した構造を有するグラフト化顔料を提供する。

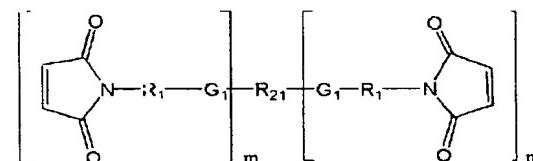
【0010】また、本発明は上記課題を解決するため、(II)マレイミド基を有する化合物、顔料および有機溶剤とからなる混合物にエネルギー線を照射し、マレイミド基を有する化合物から発生したラジカルを顔料の表面に化学結合させるグラフト化顔料の製造方法を提供する。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明で使用するマレイミド基を有する化合物は、一分子中に1～6個のマレイミド基を有する化合物であれば、特に制限なく使用できる。そのようなマレイミド基を有する化合物としては、例え、一般式(1)

【0012】

【化7】

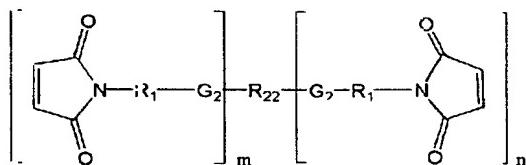


【0013】(式中、mおよびnはおのおの独立的に1～5の整数を表わすが、mとnとの和は2～6の整数である。R₁ はアルキレン基、シクロアルキレン基、アリールアルキレン基およびシクロアルキルアルキレン基か

らなる群から選ばれる2価の炭化水素結合を表わす。G₁は-C(=O)O-または-OOC(=O)-で表わされるエステル結合を表わす。R₂₁は平均分子量100～100,000の範囲にある(ポリ)エーテル連結鎖または(ポリ)エステル連結鎖を表わす。)で表わされる化合物、一般式(2)

【0014】

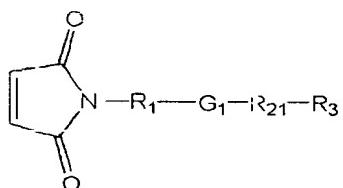
【化8】



【0015】(式中、mおよびnはおのおの独立的に1～5の整数を表わすが、mとnとの和は2～6の整数である。R₁はアルキレン基、シクロアルキレン基、アリールアルキレン基およびシクロアルキルアルキレン基からなる群から選ばれる2価の炭化水素結合を表わす。G₂は-NHC(=O)O-または-OOC(=O)NH-で表わされるウレタン結合を表わす。R₂₂は平均分子量100～100,000の範囲にある(ポリ)ウレタン連結鎖を表わす。)で表わされる化合物、一般式(3.)

【0016】

【化9】



【0017】(式中、R₁はアルキレン基、シクロアルキレン基、アリールアルキレン基およびシクロアルキルアルキレン基からなる群から選ばれる2価の炭化水素結合を表わす。G₁は-C(=O)O-または-OOC(=O)-で表わされるエステル結合を表わす。R₂₁は平均分子量100～100,000の範囲にある(ポリ)エーテル連結鎖または(ポリ)エステル連結鎖を表わす。R₃は、炭素原子数1～4のアルキル基を表わす。)で表わされる化合物、などが挙げられる。

【0018】一般式(1)および一般式(2)において、mおよびnはそれぞれ1～5の範囲にある整数を表わす。一般式(1)および一般式(2)において、mとnとの和(m+n)の値が大きい化合物を用いた場合、反応の過程で、顔料との化学結合よりも、副生成物であるマレイミドを有する化合物からなるゲル化物の発生が増加してしまうため、一般式(1)および一般式(2)において、m+nが2以上6以下の整数である化合物が好ましく、m+nが2以上4以下の整数である化合物が特に好ましい。

【0019】一般式(1)、一般式(2)および一般式(3)において、R₁は、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリールアルキレン基およびシクロアルキルアルキレン基からなる群より選ばれる炭化水素結合を表わす。ここで、アルキレン基は直鎖状であっても分岐状であってもよく、シクロアルキルアルキレン基は主鎖または分岐鎖にアリール基またはシクロアルキル基を有してもよい。また、R₁の炭素原子数は特に制限されるものではないが、特に炭素原子数が大きいものである必要がなく、炭素原子数は、1～20の範囲でよい。

【0020】一般式(1)、一般式(2)および一般式(3)におけるR₁としては、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、ヘキサメチレン基の如き直鎖状アルキレン基；1-メチルエチレン基、2-メチルテトラメチレン基の如き分岐状アルキレン基；シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基の如きシクロアルキレン基；ベンジレン基、1-フェニルエチレン基の如き主鎖または側鎖にシクロアリール基を有するアリールアルキレン基、などが挙げられる。

【0021】また、一般式(1)および一般式(2)で表わされる化合物中のそれぞれのR₁は、全て同じものであっても、異なるものであっても良い。

【0022】一般式(1)および一般式(3)において、G₁は、-C(=O)O-または-OOC(=O)-で表わされるエステル結合を表わす。この場合、一般式(1)および一般式(3)におけるR₂₁は、(ポリ)エーテル連結鎖または(ポリ)エステル連結鎖を表わす。

【0023】この(ポリ)エーテル連結鎖または(ポリ)エステル連結鎖は、例えば、炭素原子数1～24の直鎖アルキレン基、分枝アルキレン基、水酸基を有するアルキレン基、シクロアルキレン基、アリール基およびアリールアルキレン基からなる群より選ばれる少なくとも1つの有機基がエーテル結合またはエステル結合で結ばれたものである。

【0024】また、R₂₁はこれらの連結鎖が繰り返しの一単位となって繰り返されたオリゴマーあるいはポリマーで構成される連結鎖でもよく、平均分子量100から100,000のものが使用できるが、平均分子量100から10,000の範囲のものがグラフト効率上好ましい。

【0025】R₂₁を表わす連結鎖を具体的に示すと、例えば、

(a) 炭素原子数1～24の直鎖アルキレン基、炭素原子数1～24の分枝アルキレン基、シクロアルキレン基およびアリール基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基が、エーテル結合で結合された1つあるいはそれらの繰り返し単位を有する平均分子量100～100,000の(ポリ)エーテル(ポリ)オール残基から構成される連結鎖；

【0026】(b) 炭素原子数1～24の直鎖アルキレ

ン基、炭素原子数1～24の分枝アルキレン基、シクロアルキレン基およびアリール基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基が、エステル結合で結合された1つあるいはそれらの繰り返し単位を有する平均分子量100～100,000の(ポリ)エステル(ポリ)オール残基から構成される連結鎖：

【0027】(c) 炭素原子数1～24の直鎖アルキレン基、炭素原子数1～24の分枝アルキレン基、シクロアルキレン基およびアリール基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基が、エーテル結合で結合された1つあるいはそれらの繰り返し単位を有する平均分子量100～100,000の(ポリ)エーテル(ポリ)オールとジヘキサカルボン酸(以下ポリカルボン酸と略する)とをエステル化して得られる、末端がポリカルボン酸残基である(ポリ)カルボン酸+(ポリ)エーテル(ポリ)オールエーテルから構成される連結鎖：

【0028】(d) 炭素原子数1～24の直鎖アルキレン基、炭素原子数1～24の分枝アルキレン基、シクロアルキレン基およびアリール基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基が、エーテル結合およびエステル結合で結合された1つあるいはそれらの繰り返し単位を有する平均分子量100～100,000の(ポリ)エーテル(ポリ)オールとポリカルボン酸とをエステル化して得られる、末端がポリカルボン酸残基である(ポリ)カルボン酸+(ポリ)エステル(ポリ)オールエーテルから構成される連結鎖；

【0029】(e) 炭素原子数1～24の直鎖アルキレン基、炭素原子数1～24の分枝アルキレン基、シクロアルキレン基およびアリール基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基が、エーテル結合で結合された1つあるいはそれらの繰り返し単位を有する平均分子量100～100,000の(ポリ)エボキシドを開環して得られる連結鎖；などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0030】上記の連結鎖(a)を構成する(ポリ)エーテル(ポリ)オールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールの如きポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロパンジオール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトールの如きアルキレングリコール類の、ε-カプロラクトン変性物、α-ブチロラクトン変性物、δ-バレロラクトン変性物またはメチルバレロラクトン変性物；アジピン酸、ダイマー酸の如き脂肪族ジカルボン酸と、ネオペンチルグリコール、メチルペンタンジオールの如きポリオールとのエステル化物である脂肪族ポリエステルポリオール；テレフタル酸の如き芳香族ジカルボン酸とネオペンチルグリコールの如きポリオールとのエステル化物である芳香族ポリエステルポリオールの如きポリエステルポリオール、ポリカーボネットポリオール、アクリルポリオール、ポリテトラメチレンヘキサグリセリルエーテル(ヘキサグリセリンのテトラヒドロフラン変性物)の如き多価水酸基化合物と、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、イタコン酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイイン酸の如きジカルボン酸とのエステル化物；グリセリンの如き多価水酸基含有化合物と動物・植物の脂肪酸エステルとのエステル交換反応により得られるモノグリセリドの如き多価水酸基含有化合物などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0031】上記の連結鎖(b)を構成する(ポリ)エステル(ポリ)オールとしては、例えは、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールの如きポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロパンジオール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトールの如きアルキレングリコール類の、ε-カプロラクトン変性物、α-ブチロラクトン変性物、δ-バレロラクトン変性物またはメチルバレロラクトン変性物；アジピン酸、ダイマー酸の如き脂肪族ジカルボン酸と、ネオペンチルグリコール、メチルペンタンジオールの如きポリオールとのエステル化物である脂肪族ポリエステルポリオール；テレフタル酸の如き芳香族ジカルボン酸とネオペンチルグリコールの如きポリオールとのエステル化物である芳香族ポリエステルポリオールの如きポリエステルポリオール、ポリカーボネットポリオール、アクリルポリオール、ポリテトラメチレンヘキサグリセリルエーテル(ヘキサグリセリンのテトラヒドロフラン変性物)の如き多価水酸基化合物と、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、イタコン酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイイン酸の如きジカルボン酸とのエステル化物；グリセリンの如き多価水酸基含有化合物と動物・植物の脂肪酸エステルとのエステル交換反応により得られるモノグリセリドの如き多価水酸基含有化合物などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0032】上記の連結鎖(c)を構成する末端がカルボン酸である(ポリ)カルボン酸+(ポリ)エーテル(ポリ)オールエステルとしては、例えは(1)コハク酸、アジピン酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、フマル酸、イソフタル酸、イタコン酸、セバシン酸、マレイイン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゼンヘキサカルボン酸、シトリック酸の如きポリカルボン酸と、(2)上記(a)に示した(ポリ)エーテル(ポリ)オールとのエステル化で得られる末端がカルボン酸である(ポリ)カルボン酸+(ポリ)エーテル(ポリ)オールエステルなどが挙げられ

るがこれらに限定されるものではない。

【0033】上記の連結鎖(d)を構成する末端がカルボン酸である(ポリ)カルボン酸(=ポリ)エステル(=ポリ)オール)エステルとしては、例えば(1)コハク酸、アジピン酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、フマル酸、イソフタル酸、イタコン酸、セバシン酸、マレイン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゼンヘキサカルボン酸、シトリック酸の如きポリカルボン酸と、(2)上記(b)に示した(ポリ)エステル(ポリ)オールとのエステル化で得られる末端がカルボン酸である(ポリ)カルボン酸(=ポリ)エステル(ポリ)オール)エステルなどが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0034】上記の連結鎖(e)を構成する(ポリ)エポキシドとしては、例えば、(メチル)エピクロロヒドリンとビスフェノールAやビスフェノールFおよびそのエチレンオキシド、プロピレンオキシド変性物などから合成されるエピクロロヒドリン変性ビスフェノール型のエポキシ樹脂；(メチル)エピクロロヒドリンと水添ビスフェノールAや水添ビスフェノールF、それらのエチレンオキシド変性物、プロピレンオキシド変性物などから合成されるエピクロロヒドリン変性水添ビスフェノール型のエポキシ樹脂、エポキシノボラック樹脂；フェノール、ビフェノールなどと(メチル)エピクロロヒドリンとの反応物；テレフタル酸、イソフタル酸、ピロメリット酸のグリシジルエステルなどの芳香族エポキシ樹脂；アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、イタコン酸などのカルボン酸のグリシジルエステル；多価アルコールと多価カルボン酸とのポリエステルポリオールのグリシジルエーテル；グリシジル(メタ)アクリレートやメチルグリシジル(メタ)アクリレートの共重合体などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0035】これらのなかでも、R₂₂は、(I)炭素原子数2～24の直鎖アルキレン基、炭素原子数2～24の分枝アルキレン基、水酸基を有する炭素原子数2～24のアルキレン基および/またはアリール基を含む繰り返し単位からなる平均分子量100～100,000の(ポリ)エーテル連結鎖、または(II)炭素原子数2～24の直鎖アルキレン基、炭素原子数2～24の分枝アルキレン基、水酸基を有する炭素原子数2～24のアルキレン基および/またはアリール基を含む繰り返し単位からなる平均分子量100～100,000の(ポリ)エステル連結鎖であることが好ましく、中でも特に、(III)炭素原子数2～24の直鎖アルキレン基、炭素原子数2～24の分枝アルキレン基または水酸基を有する炭素原子数2～24のアルキレン基を含む繰り返し単位からなる平均分子量100～100,000の(ポリ)エーテル連結鎖、または(IV)炭素原子数2～24の直鎖アルキレン基、炭素原子数2～24の分枝アルキレン基または水酸基を有する炭素原子数2～2

4のアルキレン基を含む繰り返し単位からなる平均分子量100～100,000の(ポリ)エステル連結鎖であることが好ましい。

【0036】最も好ましいものは上記③のなかでもポリテトラメチレングリコールの残基による(ポリ)エーテル連結鎖である。開始剤を必要とせず反応が速やかに進行する点で非常に好ましい。

【0037】このようなマレイミド基を有する化合物の具体的合成方法は特開平11-124403に記載されたような公知の方法が挙げられる。

【0038】マレイミド基を有する化合物が一般式(3)で表わされるような一官能である場合は、(ポリ)エーテル連結鎖または(ポリ)エステル連結鎖の片末端は、(ポリ)エーテル連結鎖の場合は、炭素原子数1～4のアルカノール基となり、(ポリ)エステル連結鎖の場合は、炭素原子数1～4のアルキル基でエステル化される。

【0039】一般式(2)におけるG₂は、-NHC(=O)O-または-OOC(=O)NH-で表わされるウレタン結合を表わす。この場合、一般式(2)におけるR₂₂は、(ポリ)ウレタン連結鎖である。

【0040】この(ポリ)ウレタン連結鎖は、例えば、炭素原子数1～24の直鎖アルキレン基、分枝アルキレン基、水酸基を有するアルキレン基、シクロアルキレン基、アリール基およびアリールアルキレン基からなる群より選ばれる少なくとも1つの有機基がウレタン結合で結ばれたものである。

【0041】R₂₂は、これらの連結鎖が繰り返しの一単位となって繰り返されたオリゴマーあるいは、ポリマーで構成される連結鎖でもよく、平均分子量100から100,000のものが使用できるが、平均分子量100から10,000の範囲のものがグラフト効率上好ましい。

【0042】R₂₂を表わす連結鎖を具体的に示すと、例えば、

(f) 炭素原子数1～24の直鎖アルキレン基、炭素原子数1～24の分枝アルキレン基、シクロアルキレン基およびアリール基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基が、エーテル結合で結合された1つあるいはそれらの繰り返し単位を有する平均分子量100～100,000の(ポリ)エーテル(ポリ)オールと有機(ポリ)イソシアネートとをウレタン化した(ポリ)エーテル(ポリ)イソシアネートから構成される連結鎖；

【0043】(g) 炭素原子数1～24の直鎖アルキレン基、炭素原子数1～24の分枝アルキレン基、シクロアルキレン基およびアリール基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基が、エステル結合で結合された1つあるいはそれらの繰り返し単位を有する平均分子量100～100,000の(ポリ)エステル(ポ

リ) オールと有機(ポリ)イソシアネートとをウレタン化した(ポリ)エステル(ポリ)イソシアネートから構成される連結鎖: 等の連結鎖が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0044】これらの中でも(ポリ)エーテル(ポリ)オールと有機(ポリ)イソシアネートから構成される連結鎖(f)が好ましい。

【0045】上記の連結鎖(f)を構成する(ポリ)エーテル(ポリ)イソシアネートとしては、例えば、メチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートの如き脂肪族ジイソシアネート化合物; 2, 4-トリアレンジイソシアネート、 α -キシレンジイソシアネートの如き芳香族ジイソシアネート化合物; イソホロンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシリイソシアネート)の如き脂環式ジイソシアネートなどのポリイソシアネートを(ポリ)エーテル(ポリ)オールとのウレタン化反応によって得られる(ポリ)エーテル(ポリ)イソシアネート等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0046】ポリイソシアネートとの反応に用いる(ポリ)エーテル(ポリ)オールとしては、例えば、ポリエチレンジコール、ポリプロピレンジコール、ポリブチレンジコール、ポリテトラメチレンジコールの如きポリアルキレンジコール類; エチレンジコール、プロパンジオール、プロピレンジコール、テトラメチレンジコール、ペンタメチレンジコール、ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトールの如きアルキレンジコール類のエチレンオキシド変性物、プロピレンオキシド変性物、ブチレンオキシド変性物、テトラヒドロフラン変性物、など挙げられる。これらの中でも、アルキレンジコール類の各種変性物が好ましい。

【0047】さらに、ポリイソシアネートと反応に用いる(ポリ)エーテル(ポリ)オールとしては、例えば、エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体、ブロピレンジコールとテトラヒドロフランの共重合体、エチレンジコールとテトラヒドロフランの共重合体、ポリイソブレンジコール、水添ポリイソブレンジコール、ポリブタジエンジコール、水添ポリブタジエンジコールの如き炭化水素系ポリオール類、ポリテトラメチレンヘキサグリセリルエーテル(ヘキサグリセリンのテトラヒドロフラン変性物)の如き多価水酸基化合物、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0048】上記の連結鎖(g)を構成する(ポリ)エステル(ポリ)イソシアネートとしては、例えば、連結鎖(f)で挙げたポリイソシアネートと、(ポリ)エステル(ポリ)オールのウレタン化で得られる(ポリ)エ

ステル(ポリ)イソシアネート等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0049】ポリイソシアネートと反応に用いる(ポリ)エステル(ポリ)オールとしては、例えば、エチレンジコール、プロパンジオール、プロピレンジコール、テトラメチレンジコール、ペンタメチレンジコール、ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトールの如きアルキレンジコール類の、 ϵ -カプロラクトン変性物、 γ -アブチロラクトン変性物、 δ -バレロラクトン変性物、メチルバレロラクトン変性物; アジピン酸、ダイマー酸の如き脂肪族ジカルボン酸と、ネオペンチルグリコール、メチルペンタンジオールの如きポリオールとのエステル化物である脂肪族ポリエステルポリオール; テレフタル酸の如き芳香族ジカルボン酸とネオペンチルグリコールの如きポリオールとのエステル化物である芳香族ポリエステルポリオールの如きポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、アクリルポリオール、ポリテトラメチレンヘキサグリセリルエーテル(ヘキサグリセリンのテトラヒドロフラン変性物)の如き多価水酸基化合物と、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、イタコン酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸の如きジカルボン酸とのエステル化物; グリセリンの如き多価水酸基含有化合物と動物・植物の脂肪酸エステルとのエステル交換反応により得られるモノグリセリドの如き多価水酸基含有化合物などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0050】これらの中でもR₂₁は、(V)炭素原子数2~24の直鎖アルキレン基、炭素原子数2~24の分枝アルキレン基および炭素原子数6~24のシクロアルキレン基からなる群から選ばれる少なくとも1つの有機基と、平均分子量100~100,000の(ポリ)エーテルとがウレタン結合した連結鎖であることが好ましく、これらの連結鎖の中でも平均分子量100~100,000の(ポリ)エーテルが炭素原子数2~24の直鎖アルキレン基、炭素原子数2~24の分枝アルキレン基および水酸基を有する炭素原子数2~24のアルキレン基から成る群から選ばれる繰り返し単位を有する(ポリ)エーテルであるものが特に好ましい。

【0051】R₂₁およびR₂₂は、分散媒体の極性に合わせて選択使用することができる。

【0052】このようなマレイミド基を有する化合物の具体的合成方法は、特開平11-124404に記載されたような公知の方法が挙げられる。

【0053】本発明で使用する顔料としては、一般に用いられている有機顔料やカーボンブラックを用いることができる。

【0054】有機顔料としては、例えば、アゾ顔料; フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、アントラキノン顔

料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料の如き多環式顔料；ニトロ顔料、ニトロソ顔料、などが挙げられる。また、カーボンブラックとしては、ファーネスブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等の公知のカーボンブラック、などが挙げられる。これらの中でも、カーボンブラックの使用が好ましい。

【0055】上記のグラフト化顔料を得る製造方法は、上記したマレイミド基を有する化合物、上記した顔料および有機溶剤とからなる混合物にエネルギー線を照射し、マレイミド基を有する化合物から発生したラジカルを顔料の表面に化学結合させると同時に該マレイミド基を有する化合物を重合させることを特徴とするものである。このエネルギー線としては、電子線や紫外線が使用できる。

【0056】本発明の製造方法で用いる反応溶剤は、ラジカル発生を阻害しないものであり、好ましくはマレイミド基を有する化合物と親和性がある有機溶剤を使用する。特に、マレイミド基を有する化合物が固体である場合は、溶解できるものを選択する。マレイミド基を有する化合物が低粘度の液体の場合、有機溶剤との親和性は特に反応には影響しないが、親和性が低いと副生成物であるオリゴマーやポリマーが溶解せず固体として析出し、反応後における除去が困難となる。この点である程度の親和性を示すものを使用するのが好ましい。

【0057】最適な有機溶剤は、使用するマレイミド基を有する化合物により適宜選択されるが、例えば、テトラヒドロフラン（THF）や、イソプロパノール（IPA）などが挙げられる。

【0058】本発明の製造方法における溶剤に対する顔料の濃度は、1～20%の範囲が好ましく、2～10%の範囲が特に好ましい。

【0059】また、本発明の製造方法におけるマレイミド基を有する化合物と顔料との使用割合は、顔料1gに対するマレイミド基を有する化合物の濃度が、0.2～4ミリモルの範囲が好ましく、0.4～3ミリモルの範囲が特に好ましい。

【0060】本発明の製造方法では、反応溶剤中に分散または溶解されたマレイミド基を有する化合物から、エネルギー線の照射によりラジカルが発生し、これが同時に反応溶剤中に分散されているカーボンブラック等の顔料表面に化学的に結合する反応を利用する。エネルギー線照射によるラジカルの発生は、速やかで、発生したラジカルは、単分子のままカーボンブラック等に結合する場合と、複数分子でオリゴマーまたはポリマーを形成したラジカルがカーボンブラック等に結合する場合があり得る。

【0061】このような方法で得られたグラフト化顔料を使用すると、上記一般式（1）、一般式（2）および一般式（3）におけるR₂₁またはR₂₂の構造により、有機溶剤系または水系の媒体に対する親和性を制御するこ

とができ、これらの媒体中において顔料の凝集が抑制される結果、塗料、インク等の用途に対し、十分な分散安定性を示す顔料分散体が得られる。

【0062】すなわち、上記一般式（1）、一般式（2）および一般式（3）におけるR₂₁またはR₂₂の構造が極性の低いポリエステル構造のようなものである場合、有機溶剤や樹脂に対する親和性が高まり、有機溶剤系での分散安定性を向上する効果を発揮する。逆に、上記一般式（1）、一般式（2）および一般式（3）におけるR₂₁またはR₂₂の構造が極性の高いポリエーテルのような場合、水性媒体や水性樹脂への親和性が高まり、水系での分散安定性を向上する効果を発揮する。

【0063】本発明の製造方法においては、重合開始剤や光増感剤などは使用しなくとも、反応は充分進行する。しかしながら、場合によっては、目的に応じて併用することも可能であり、なんら差し支えはない。

【0064】本発明の製造方法で使用できるエネルギー線は、電子線、紫外線であるが、これらの中でも、波長180～500nmの紫外線が好ましい。これらのエネルギー線は公知の手段で得られるものでよく、例えば、波長180～500nm紫外線の発生源としては、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高压水銀ランプ、メタルハライドランプ、ケミカルランプ、水銀一キセノンランプ、ショートアーク灯、ヘリウム・カドミウムレーザー、アルゴンレーザー、エキシマーレーザー、太陽光、などが挙げられる。

【0065】本発明の製造方法は、好ましくは窒素等の不活性ガスを吹き込みながら行なう。反応温度、圧力に関しては、常温、常圧の条件下で特に支障なく反応は進行するので、特別な加熱、加圧の必要はなく、逆に、過度な加熱は、顔料凝集等を招く傾向にあるので、好ましくない。勿論、顔料が凝集しない程度の適度な加熱は差し支えない。

【0066】本発明の製造方法における活性光線の照射時間は、30分～4時間の範囲が好ましい。4時間よりも長い活性光線の照射には特に支障はないが、不経済である。

【0067】活性光線の照射後、副生成物のオリゴマー等は、有機溶剤による洗浄により除去することができる。使用する有機溶剤には、マレイミド基を有する化合物が溶解する有機溶剤を用い、洗浄方法は、攪拌洗浄、ソックスレー抽出等一般的に行われる方法でよい。また、これらの分離方法としては、遠心分離、ろ過、など一般的に行われる操作を適用することができる。

【0068】洗浄後、得られたグラフト化顔料は、必ずしも乾燥させる必要はなく、ウエットケーキの形態そのまま使用することもできる。乾燥させる場合には、通常行われる乾燥操作であればいずれの方法で実行してもよい。

【0069】このようにして得られたグラフト化顔料

は、水系媒体あるいは有機溶剤系媒体に容易に、かつ、安定に分散させることができる。

【0070】また、本発明のグラフト化顔料は、分散用樹脂を使用する場合でも、該分散用樹脂に対して高い親和性を示すので、容易に、かつ、安定に分散させることができ。

【0071】

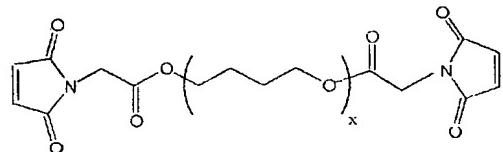
【実施例】以下、実施例および比較例を用いて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例の範囲に限定されるものではない。

【0072】<実施例1>

〈グラフト化カーボンブラックの調製〉反応容器中に、「カーボンブラック #45L」(三菱化成工業(株)製)6重量部、「MIA-250」(大日本化学工業株式会社製)一般式(4)

【0073】

【化10】



【0074】(式中、 x は3~4を表わす。)で表わされるマレイミド誘導体3重量部(0.92ミリモル)及びテトラヒドロフラン200重量部を入れ、スリーワンモーターで攪拌混合し、窒素を通気しながら、高圧水銀ランプを用いて紫外線を3時間照射した。紫外線を照射した後、固体分をメチルエチルケトンで洗浄し、減圧乾燥機にて乾燥させた後、目的とするグラフト化カーボンブラック(A)を得た。

【0075】〈アクリル樹脂の分散体(W)の調製〉反応容器にメチルエチルケトン(MEK)100部を入れ、窒素雰囲気下、80°Cに保ちながら、ステレン50部、アクリル酸20部、アクリル酸ブチル30部および「パープチルO」(日本油脂(株)社製の重合開始剤)8部からなる混合物を2時間に亘って滴下した。滴下終了後、同温度でさらに20時間反応を続けた。なお、反応の途中において、原料の消費状況を確認しながら、適時、重合開始剤を追加した。

【0076】このようにして得た樹脂溶液10部を、樹脂中のカルボキシル基を水酸化ナトリウムを用いて測定酸価に対して100%中和し、これに純水20部を加えて分散させた後、MEKを留去してアクリル樹脂の分散液(W)を得た。

【0077】〈グラフト化カーボンブラックの水性分散体の調製〉グラフト化カーボンブラック(A)4重量部、アクリル樹脂の分散液(W)の樹脂固形分として2重量部相当量および蒸留水20重量部(この20重量部には、アクリル樹脂の分散液の水を含む)を100

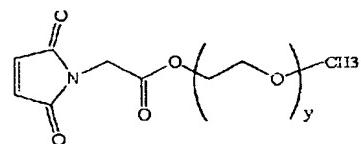
m1ポリエチレンポットに配合して、ジルコニアビーズ(東レ(株)社製の「トレセラム」Φ1.25mm)160gを加え、ペイントコンディショナーで3時間攪拌して、グラフト化カーボンブラック(A)の分散体を得た。

【0078】<実施例2>

〈グラフト化カーボンブラックの調製〉反応容器中に、「カーボンブラック #850」(三菱化成工業(株)製)6重量部、一般式(5)

【0079】

【化11】



【0080】(式中、 y は4~6を表わす。)で表わされるマレイミド誘導体4.2重量部(1.85ミリモル)およびイソプロパノール200重量部を入れ、スリーワンモーターで攪拌混合し、窒素を通気しながら、高圧水銀ランプを用いて紫外線を3時間照射した。紫外線を照射した後、固体分をメチルエチルケトンで洗浄し、減圧乾燥機にて乾燥させた後、目的とするグラフト化カーボンブラック(B)を得た。

【0081】〈水性分散体の調製〉グラフト化カーボンブラック(B)4重量部、蒸留水14重量部およびジエチレングリコール8重量部を100m1ポリエチレンポットに配合して、さらにジルコニアビーズ160gを加えた後、ペイントコンディショナーで3時間攪拌して、グラフト化カーボンブラック(B)の分散体を得た。

【0082】<比較例1>

〈水性分散体の調製〉「カーボンブラック #45L」(三菱化成工業(株)製)4重量部、アクリル樹脂の分散液(W)の樹脂固形分として2重量部相当量および蒸留水20重量部(この20重量部には、アクリル樹脂の分散液の水を含む)を100m1ポリエチレンポットに配合し、さらにジルコニアビーズ160gを加えた後、ペイントコンディショナーで3時間攪拌して、カーボンブラックの分散体を得た。

【0083】<比較例2>

〈水性分散体の調製〉「カーボンブラック #850」(三菱化成工業(株)製)4重量部、蒸留水14重量部およびジエチレングリコール8重量部を100m1ポリエチレンポットに配合し、さらにジルコニアビーズ160gを加えた後、ペイントコンディショナーで3時間攪拌して、カーボンブラックの分散体を得た。

【0084】比較例2で得たカーボンブラックの分散体は、不安定で、攪拌終了後、カーボンブラックが速やかに沈殿し、無色透明の上澄層を形成した。

【0085】実施例1、2、比較例1、2で得た分散

体の分散安定性を評価し、その結果を表1に示した。
【0086】水分散体の分散安定性の評価方法としては、それぞれの水分散体を1.0mlの遠心沈降管に入れ、市販の遠心分離機を用いて15000rpmで20分間処理し、その後、上澄液を蒸留水で4000倍に希釈したものについて、500nmにおける吸光度を測定した。遠心分離処理前後の吸光度変化率を30%未満のものを○、30%以上50%未満のものを△、50%以上のものを×で示した。

【0087】

【表1】

	分散安定性
実施例1	○
実施例2	○
比較例1	△
比較例2	×

【0088】表1に示した結果から、本発明のグラフト化顔料は、良好な分散安定性を示すことが明らかである。

【0089】

【発明の効果】本発明のマレイミド基を有する化合物から発生したラジカルが顔料の表面に化学結合した構造を有するグラフト化顔料は、分散安定性に優れたものである。従って、本発明のグラフト化顔料は、塗料、繊維処理剤、印刷用インク、インクジェットプリンタ等の記録装置に使用されるインク、などの用途に用いられる顔料として有用である。

【0090】また、本発明のグラフト化顔料の製造方法によれば、分散安定性に優れた顔料を容易に製造することができます。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J011 AC04 CA02 CA06 CA10 QA19
QA36 QA39 QB13 QB15 UA01
UA03 VA05 WA02 WA05
4J026 AC00 BA40 BA50 DB36 GA08
4J037 AA02 AA30 CC24 CC25 CC29
EE03 EE24 EE28 EE43 FF15